

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281748

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) IntCl <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 2 5 3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-120985	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月18日	(72) 発明者	久保田 英之 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所化成成品事業部内
		(74) 代理人	弁理士 小林 正明

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低い定着温度で定着することができ、耐オフセット性においても実用上ななら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 天然ガスまたは石炭を原料としてフィッシャートロブシュ法で製造されたパラフィンワックスの存在下で重合性単量体を共重合したビニル系共重合体を結着樹脂として含有する電子写真用トナーおよびその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び着色剤を主成分とする電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が、天然ガス系および/または石炭系フィッシャートロブシュワックスの存在下で重合されたビニル系共重合体を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 天然ガス系フィッシャートロブシュワックスが、融点85～100℃であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 石炭系フィッシャートロブシュワックスが、融点80～110℃であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 天然ガス系および石炭系フィッシャートロブシュワックスが、25℃における針入度が2以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 結着樹脂及び着色剤を主成分とする電子写真用トナーの製造方法において、該結着樹脂が予め天然ガス系および/または石炭系フィッシャートロブシュワックスが溶解されたビニル系単量体を懸濁重合もしくは乳化重合により共重合させて得ることを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項6】 ビニル系単量体が、スチレンと少なくとも1種以上の（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体であることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナーの製造方法。

## 【請求項7】 該結着樹脂が

(1) 第1のビニル系単量体に重合開始剤を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解し、重合開始剤を混合して油相②を作成する工程、(3) 水に分散剤を添加して水相を作成する工程、(4) 前記水相に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を懸濁重合し、ビニル系共重合体を作成する工程、(5) 前記ビニル系共重合体の懸濁液に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を懸濁重合する工程、を経て合成されることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナーの製造方法。

## 【請求項8】 該結着樹脂が

(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解、混合して油相②を作成する工程、(3) 水に重合開始剤を添加して水相を作成する工程、(4) 前記水相に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体①を作成する工程、(5) 前記水相に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体②を作成する工程、(6) 前記をビニル系共重合体①と②を混合する工程、を経て合成されることを特徴とする請求項5記載の電子

写真用トナーの製造方法。

## 【請求項9】 該結着樹脂が

(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解し、重合開始剤を混合して油相②を作成する工程、(3) 水に重合開始剤を添加して水相①を作成する工程、(4) 水に分散剤を添加して水相②を作成する工程、(5) 前記水相①に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体①を作成する工程、(6) 前記水相②に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を懸濁重合し、ビニル系共重合体②を作成する工程、(7) 前記をビニル系共重合体①と②を混合する工程、を経て合成されることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項10】 該結着樹脂が、(1) 第1のビニル系単量体に重合開始剤を混合して油相を作成する工程、

(2) 水に分散剤を添加して水相を作成する工程、

(3) 前記水相に油相を加え、加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を懸濁重合し、第1のビニル系共重合体を作成する工程、(4) 前記第1のビニル系共重合体と第2のビニル系単量体、天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスおよび重合開始剤を溶剤に添加し加熱、攪拌して第2のビニル系共重合体を溶液重合する工程、を経て合成されることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項11】 該結着樹脂が、(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相を作成する工程、(2) 水に重合開始剤を添加して水相を作成する工程、(3) 前記水相に油相を加え、加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、第1のビニル系共重合体を作成する工程、(4) 前記第1のビニル系共重合体と第2のビニル系単量体、天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスおよび重合開始剤を溶剤に添加し加熱、攪拌して第2のビニル系共重合体を溶液重合する工程、を経て合成されることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナーおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、熱ロール定着方式を採用している複写機又はプリンターでの使用に適している電子写真用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機およびプリンターはその普及が広まるにつれて、家庭への普及および複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）が望まれている。印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエ

リアへの普及を目的とした高速化も望まれている。あるいは、機械コストを下げるために熱定着ロールの簡素化を図る、例えば低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及してきている。このため、複写機およびプリンターに用いられる電子写真用トナーには、定着温度が低く、耐オフセット性に優れ、かつ両面コピー時の汚れや原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】従来、結着樹脂の分子量や分子量分布を改良することにより、上記要求を満たす試みがなされてきた。具体的には、結着樹脂として低分子量を有する樹脂を用い、定着温度を低くしようとする試みがなされてきた。しかしながら、低分子量の結着樹脂を使用することによりトナーの融点を低くするという目的を果たすことはできたが、同時に溶融粘度も低下し、これにより、熱定着ロールにトナーが付着するという現象、いわゆるオフセット現象が発生するという問題が新たに生じた。このオフセット現象の発生を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域とを広くしたり、あるいは高分子部分を架橋させたりする方法が行なわれてきた。しかしながら、これらの方法でトナーに低温定着性を十分に持たせるためには、転写紙へのアンカー効果を増加する必要があり、結着樹脂のガラス転移温度を下げざるを得なかった。しかしながら、結着樹脂のガラス転移温度を下げると、トナーの溶融開始温度が下がってしまい、室温付近でトナーが溶融し始め、保存性が損なわれてしまうという新たな問題が生じた。また、結着樹脂中の低分子量の樹脂を多く配合すると、トナー自体が脆くなり、機械的な摩擦等で容易に粉碎され易くなり、両面コピー時に転写紙が汚れたり、原稿自動送り装置を汚染するという不都合が生じた。

【0004】また、上記オフセット現象を防ぐため低分子量ポリプロピレン等の離型剤を含有させる方法もある。しかしながら、従来市販されている低分子量ポリプロピレンは融点が135～145℃である。この低分子量ポリプロピレンをトナー中に含有させて低い定着温度で定着させた場合、オフセット現象を防ぐ効果が十分に得られずオフセットが発生し、かつトナーの融点が高くなるため、転写紙への十分な定着強度を得ることができないという問題があった。ポリプロピレンワックス（融点135～145℃）は高温耐オフセット性には優れているが、融点が高く低温での定着には不向きである。そこでトナーの溶融開始温度を下げるため、融点が低くシャープな融解挙動を示す低融点ワックスを添加することが提案された。低融点ワックスとして従来から知られている石油系パラフィンワックスおよびイソパラフィン、ナフテン、芳香族等を含有する低融点マイクロクリスタリンワックスは分子量が低いためトナーとしての保

存安定性に問題がある。また前記石油系パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスは針入度が5以上と大きいため、トナーのような微粉体では粉体流動性が低下し、画像特性に好ましくない影響を与え易かった。また、石炭を原料とするフィッシャートロブシュワックスをトナーに配合することが特開昭61-273554号において公知である。このようなトナーはオフセット防止には有効である。しかしながら、高温雰囲気でのトナーの保存安定性に問題があった。

#### 10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、非オフセット性においても実用上なら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーおよびその製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂および着色剤を主成分とする電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂が、フィッシャートロブシュワックスの存在下で重合されたビニル系共重合体を含有する電子写真用トナーおよびその製造方法である。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーは天然ガス系および/または石炭系フィッシャートロブシュワックスの存在下で重合されたビニル系共重合体を含有する結着樹脂、着色剤を主成分とし、その他必要に応じ帯電制御剤等の添加剤から構成される。本発明の電子写真用トナーに適用されるフィッシャートロブシュワックスとして、天然ガスを原料にフィッシャートロブシュ法により製造されたものがある。これは、一酸化炭素の触媒水素化により合成されたワックス状炭化水素である。そして構造的にはメチル分岐の少ない直鎖状のパラフィン系ワックスである。このような天然ガス系フィッシャートロブシュワックスとしては、シェル・MDS社製の商品名：FT-100、FT-0195、FT-0165、FT-1155等が上市されている。本発明の電子写真用トナーに適用されるフィッシャートロブシュワックスとして、石炭を原料にフィッシャートロブシュ法により製造されたものもある。これは石炭から合成石油を炭化水素合成法により製造する際、副生するワックスである。例えばサゾール公社製の商品名「サゾールワックス」として市販されている。構造的にはメチル分岐の少ない直鎖状のパラフィン系ワックスである。フィッシャートロブシュワックスは、通常の石油系パラフィンワックスに比してより長い直鎖構造をもち、またマイクロワックスに比して側鎖の少ない直鎖状分子である。天然ガス系フィッシャートロブシュワックスは、示差走査熱量分析計（以下、DSCと略す）による融点が85～100℃であるものが好ましい。石炭系フィッシャートロブシュワックスのDSC

5

による融点は80~110℃、好ましくは融点85~110℃である。融点上記範囲の下限より低いものは、トナーの保存安定性に問題が生じやすく、また流動性が悪くなりやすい。一方、上記範囲の上限より高いとトナーの熔融粘度を下げる効果が少ないためトナーの低温定着性が望ましいものとはならない。また、水を溶媒とする懸濁・乳化重合方法に於いては溶媒の沸点以上となる。なお、ここでいうDSCによる融点は吸収熱量のピーク温度のことであり、セイコー電子工業社SSC-5200を用い20~150℃の間を10℃/分の割合で昇温させ、次に150℃から20℃に急冷させる過程を2回繰り返して2回目の吸収熱量を測定するものである。

【0008】また、天然ガス系および石炭系フィッシュヤートロブシュワックスは、JISK-2235で測定した25℃における針入度が2以下であることが好ましく、2より大きいとトナー化した際に流動性が悪くなりやすく、保存安定性およびキャリア粒子等との摩擦帯電性に問題が生じやすい。本発明に適用される天然ガス系または石炭系フィッシュヤートロブシュワックスはポリプロピレンワックスに比べて低融点であるため低温定着性に優れている。また、既存の石油系、石炭系パラフィンワックスに比して低融点成分が非常に少ないため保存安定性に優れていると同時に針入度が2以下と小さいためトナーに配合した際に流動性が阻害されず摩擦帯電性等にも何等問題が生じない。

【0009】次に本発明の電子写真用トナーの結着樹脂を構成する重合性単量体について説明する。本発明に適用されるビニル系単量体としては、スチレンの他に、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン等がある。アクリル酸エステル単量体もしくはメタクリル酸エステル単量体の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、などのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸

6

グリシジル、ビスグリシジルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどを挙げることができる。中でもアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-ブチルなどが特に好ましく用いられる。その他のビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸およびその $\alpha$ -あるいは $\beta$ -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸およびそのモノエステル誘導体およびジエステル誘導体；コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどを挙げることができる。

【0010】また本発明のトナーを構成する着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、およびこれらの混合物、その他を挙げることができる。さらにまた、その他の添加剤としてモノアゾ含金染料、ニグロシン染料、トリフェニルメタン化合物、4級アンモニウム塩化合物、樹脂系帯電制御剤等の帯電制御剤、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の流動性向上剤等を必要に応じ配合することもできる。

【0011】次に本発明の電子写真用トナーの製造方法について述べる。本発明に使用する天然ガス系および石炭系フィッシュヤートロブシュワックスは低融点であるため、予め重合された結着樹脂、着色剤等の添加物とともに熱溶解混練すると結着樹脂中への天然ガス系または石炭系フィッシュヤートロブシュワックスの分散性が劣る問題が生ずる。すなわち本発明に使用する天然ガス系および石炭系フィッシュヤートロブシュワックスは従来のスチレン/(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の結着樹脂との間で熔融粘度差が大きい。このため、フィッシュヤートロブシュワックスを従来の結着樹脂に良好に分散しようとするフィッシュヤートロブシュワックスの融点前後の温度にまで混練温度を低くする必要があった。しかし、混練温度を低く設定してもなお十分な分散が得られないのみでなく、混練温度を低く設定しすぎると結着樹脂の高分子量体の切断を招き、耐高温オフセット性が悪化する。そこで本発明においては、フィッシュヤートロブシュワックスをビニル系単量体の重合開始時に共存させ、該ワックスの存在下でビニル系樹脂を重合することで該ワックスの分散性を向上させた。具体的には、

(1) ビニル系単量体を加温して該ワックスをその中に溶解して共存させ、ラジカル重合する。(2) 該ワックスを加温した溶剤中に溶解して共存させ、ビニル系単量体をその溶剤中でラジカル重合する。上記2手法のいず

れかで重合した樹脂中に該ワックスは均一に分散される。このため、混練、粉碎過程を経てトナーを製造したときに、トナー表面に露出するワックス、およびトナーから脱離するワックスの量が減少する。これによりワックス同士の接触が減少し、保存安定性が向上する。さらには、シリカ等の添加剤を加えて、トナー粒子表面に付着させることにより、ワックス同士の接触をより一層減少し、保存安定性が向上するという利点がある。すなわち本発明は、結着樹脂および着色剤を主成分とする電子写真用トナーおよびその製造方法において、結着樹脂を予めフィッシャートロブシュワックスが溶解されたビニル系単量体を懸濁重合もしくは乳化重合により共重合して製造することを特徴とするものである。

【0012】本発明における結着樹脂の製造方法をより詳細に説明する。

(1) 第1のビニル系単量体に重合開始剤を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解し、重合開始剤を混合して油相②を作成する工程、(3) 水に分散剤を添加して水相を作成する工程、(4) 前記水相に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を懸濁重合し、ビニル系共重合体を作成する工程、(5) 前記ビニル系共重合体の懸濁液に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を懸濁重合する工程、を経て結着樹脂が合成される。結着樹脂製造方法の他の態様は次の通りである。

(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解、混合して油相②を作成する工程、(3) 水に重合開始剤を添加して水相を作成する工程、(4) 前記水相に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体①を作成する工程、(5) 前記水相に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体②を作成する工程、(6) 前記をビニル系共重合体①と②を混合して共重合体を得る工程、を経て結着樹脂が合成される。

【0013】結着樹脂製造方法のさらに他の態様は次の通りである。

(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相①を作成する工程、(2) 第2のビニル系単量体に天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスを溶解し、重合開始剤を混合して油相②を作成する工程、(3) 水に重合開始剤を添加して水相①を作成する工程、(4) 水に分散剤を添加して水相②を作成する工程、(5) 前記水相①に油相①を加え加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、ビニル系共重合体①を作成する工程、(6) 前記水相②に油相②を加え加熱、攪拌して第2のビニル系単量体を懸濁重合し、ビニル系共重合体②を作成する工程、(7) 前記をビニル系共重合体①と

②を混合して共重合体を得る工程、を経て結着樹脂が合成される。該結着樹脂製造方法のさらなる他の態様は次の通りである。該結着樹脂が、(1) 第1のビニル系単量体に重合開始剤を混合して油相を作成する工程、

(2) 水に分散剤を添加して水相を作成する工程、

(3) 前記水相に油相を加え、加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を懸濁重合し、第1のビニル系共重合体を作成する工程、(4) 前記第1のビニル系共重合体と第2のビニル系単量体、天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスおよび重合開始剤を溶剤に添加し加熱、攪拌して第2のビニル系共重合体を溶液重合する工程、を経て結着樹脂が合成される。

【0014】該結着樹脂製造方法のさらなる他の態様は次の通りである。該結着樹脂が、(1) 第1のビニル系単量体を混合して油相を作成する工程、(2) 水に重合開始剤を添加して水相を作成する工程、(3) 前記水相に油相を加え、加熱、攪拌して第1のビニル系単量体を乳化重合し、第1のビニル系共重合体を作成する工程、(4) 前記第1のビニル系共重合体と第2のビニル系単量体、天然ガス系または石炭系フィッシャートロブシュワックスおよび重合開始剤を溶剤に添加し加熱、攪拌して第2のビニル系共重合体を溶液重合する工程、を経て結着樹脂が合成される。上記各結着樹脂の製造方法において、第1のビニル系単量体と第2のビニル系単量体は、同じ単量体の組合わせでも、異なる単量体の組合わせでもよい。一般に懸濁重合により得られた結着樹脂は分子量が小さく、乳化重合により得られた結着樹脂は分子量が大きいという特性がある。このため、トナーの要求特性に応じ、適宜懸濁重合により得られた結着樹脂と乳化重合により得られた結着樹脂とを混合することが望ましい。この場合、ビニル系共重合体の重合時に前記ワックスとともに着色剤その他の添加剤を共存させて結着樹脂を作成してもよい。本発明による製造方法は前記により得られたビニル系共重合体からなる結着樹脂と着色剤および添加剤とを所望の配合にて混合し、これを熱溶解混練し、粉碎、分級することにより実施することができる。

【0015】

【合成例】

40 <合成例1：懸濁重合>

油相①の調製：スチレン73重量部とアクリル酸n-ブチル27重量部からなる混合物に、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5重量部(重合開始剤)を添加して混合した。

油相②の調製：スチレン80重量部とアクリル酸n-ブチル14重量部からなる混合物を加温して天然ガス系フィッシャートロブシュワックス(シェル・MDS社製商品名FT-100：融点91℃)6重量部を溶解した後、室温まで冷却した。この混合物に2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5重量部(重

合開始剤)を添加して混合した。

水相の調製：イオン交換水200重量部と第三磷酸カルシウム10重量部からなる混合物にドデシルスルホン酸ナトリウム0.04重量部を添加した後、攪拌することにより水相を得た。前記水相200重量部と油相①25重量部をセパラブルフラスコに加え、高速攪拌機を用いて1000rpmで1分間攪拌することにより懸濁させた。得られた懸濁液を60℃で6時間、80℃で2時間、更に90℃で1時間加熱することにより含まれる重合性単量体を重合させた後、懸濁液を室温まで冷却した。この懸濁液に油相②75重量部を加え高速攪拌機を用いて1000rpmで1分間攪拌して懸濁させた。得られた懸濁液を90℃で3時間加熱することにより、含まれる重合性単量体を重合させた後、懸濁液を室温まで冷却し、濾別、洗浄後、乾燥して本発明のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂を得た。

【0016】<合成例2：乳化重合>

油相①の調製：スチレン70重量部とアクリル酸n-ブチル30重量部を混合した。

油相②の調製：加温したスチレン80重量部とアクリル酸n-ブチル14重量部からなる混合物に、天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス（シェル・MDS社製商品名FT-100：融点91℃）6重量部を添加、溶解した後、室温まで冷却した。

水相の調製：イオン交換水200重量部に過硫酸カリウム0.4重量部とドデシル硫酸ナトリウム0.4重量部を添加、攪拌して水相を得た。前記水相200重量部と油相①20重量部をセパラブルフラスコに加え、室温下、高速攪拌機を用いて2000rpmで2分間攪拌して乳化させた。得られた乳化液を60℃で7時間、80℃で2時間、更に90℃で1時間加熱して含まれる重合性単量体を重合させて乳化液①を得、これを室温まで冷却した。また前記水相200重量部と油相②80重量部をセパラブルフラスコに加え、室温下、高速攪拌機を用いて2000rpmで2分間攪拌して乳化させた。得られた乳化液を90℃で3時間加熱し、含まれる重合性単量体を重合させて乳化液②を得、これを室温まで冷却した。ついで、乳化液①と②を混合し、塩析、乾燥して本発明のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂を得た。

【0017】<合成例3：懸濁/乳化重合>

油相①の調製：スチレン70重量部とアクリル酸n-ブチル30重量部を混合した。

水相①の調製：イオン交換水200重量部に過硫酸カリウム0.4重量部とドデシル硫酸ナトリウム0.4重量部を添加した後、攪拌して水相①を得た。

油相②の調製：加温したスチレン80重量部とアクリル酸n-ブチル14重量部との混合物に、天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス（シェル・MDS社製商品名FT-100：融点91℃）6重量部を添加溶解した

後、室温まで冷却した。この混合物に過酸化ベンゾイル5重量部（重合開始剤）を添加して混合した。

水相②の調製：イオン交換水200重量部と第三磷酸カルシウム10重量部との混合物にドデシルスルホン酸ナトリウム0.04重量部を添加した後、攪拌して水相②を得た。前記水相①200重量部と油相①20重量部をセパラブルフラスコに加え、室温下、高速攪拌機を用いて2000rpmで2分間攪拌して乳化させた。得られた乳化液を60℃で7時間、80℃で2時間、更に90℃で1時間加熱して含まれる重合性単量体を重合させた後、乳化液を室温まで冷却し、塩析、乾燥してスチレン/アクリル酸エステル共重合体①を得た。また前記水相②20重量部に油相②80重量部を加え高速攪拌機を用いて1000rpmで1分間攪拌して懸濁させた。得られた懸濁液を90℃で3時間加熱して、含まれる重合性単量体を重合させた後、懸濁液を室温まで冷却し、濾別、洗浄後、乾燥してスチレン/アクリル酸エステル共重合体②を得た。そしてスチレン/アクリル酸エステル共重合体①と②を混合して本発明のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂を得た。

【0018】<合成例4：懸濁/溶液重合>

油相の調製：スチレン72重量部とアクリル酸n-ブチル28重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.5重量部（重合開始剤）を添加、混合して油相を得た。

水相の調製：イオン交換水200重量部と第3リン酸カルシウム10重量部とからなる混合物に、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.04重量部を添加し、攪拌して水相を得た。上記油相と水相をセパラブルフラスコに加え、室温下、高速攪拌機を用いて1000rpmで1分間攪拌して懸濁させた。この懸濁液を60℃で7時間、80℃で2時間、90℃で1時間加熱して含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥して第1のビニル系共重合体を得た。第1の共重合体20重量部、天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス（シェル・MDS社製“FT-100”）6重量部およびキシレン100重量部をフラスコに入れ、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン77重量部、メタクリル酸メチル3重量部、アクリル酸n-ブチル14重量部および過酸化ベンゾイル（重合開始剤）3.5重量部の混合液を2時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら1時間かけて熟成し、本発明のスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸n-ブチル（以後スチレン/MMA/BAともいう）共重合体を得た。

【0019】<合成例5：乳化/溶液重合>

油相の調製：スチレン72重量部とアクリル酸n-ブチルとからなる混合物を得た。

## 11

水相の調製：イオン交換水200重量部、過硫酸カリウム0.4重量部およびドデシル硫酸ナトリウム0.4を混合攪拌して水相を得た。上記油相と水相をセパラブルフラスコに入れ、室温下高速攪拌機を用いて2000rpmで2分間攪拌して乳化させた。この乳化液を60℃で7時間、80℃で2時間、90℃で1時間加熱して重合性単量体を重合させた。次に乳化液を室温まで冷却した後、塩析、乾燥して第1のビニル系共重合体を得た。得られた第1の共重合体20重量部、天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス（シェル・MDS社製“FT-100”）6重量部およびキシレン100重量部をフラスコに入れ、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン77重量部、メタクリル酸メチル3重量部、アクリル酸n-ブチル14重量部と過酸化ベンゾイル（重合開始剤）3.5重量部の混合液を2時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら1時間かけて熟成を行い、本発明のスチレン/MMA/BA共重合体を得た。

## 【0020】＜合成例6：懸濁/溶液重合＞

油相の調製：スチレン72重量部とアクリル酸n-ブチル28重量部とからなる混合物に、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルパレロニトリル）0.5重量部（重合開始剤）を添加、混合して油相を得た。

\*

合成例1のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂	100部
クロム含金属染料	1.5部
（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）	
カーボンブラック	7.5部
（三菱化学社製 商品名：MA-100）	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、ついで乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53※

合成例2のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂	100部
クロム含金属染料	1.5部
（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）	
カーボンブラック	7.5部
（三菱化学社製 商品名：MA-100）	

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53

合成例3のスチレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂	100部
クロム含金属染料	1.5部
（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）	
カーボンブラック	7.5部
（三菱化学社製 商品名：MA-100）	

## 12

\*水相の調製：イオン交換水200重量部と第3リン酸カルシウム10重量部とからなる混合物に、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.04重量部を添加し、攪拌して水相を得た。上記油相と水相をセパラブルフラスコに加え、室温下、高速攪拌機を用いて1000rpmで1分間攪拌して懸濁させた。この懸濁液を60℃で7時間、80℃で2時間、90℃で1時間加熱して含まれる重合性単量体を重合させた。次に懸濁液を室温まで冷却した後、重合粒子を濾別、乾燥して第1のビニル系共重合体を得た。第1の共重合体20重量部、石炭ガス系フィッシュアトロブシュワックス（サゾール社製“C-105”）6重量部およびキシレン100重量部をフラスコに入れ、溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、キシレンの沸点まで加熱した。キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン77重量部、メタクリル酸メチル3重量部、アクリル酸n-ブチル14重量部および過酸化ベンゾイル（重合開始剤）3.5重量部の混合液を2時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、キシレンの還流下で攪拌しながら1時間かけて熟成し、本発明のスチレン/MMA/BA共重合体を得た。

## 【0021】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

## 実施例1

※0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

## 【0022】実施例2

0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

## 【0023】実施例3



13

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53\*）

合成例4のステレン/MMA/BA共重合体樹脂

100部

クロム含金属染料

1.5部

（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）

カーボンブラック

7.5部

（三菱化学社製 商品名：MA-100）

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53※）

合成例5のステレン/MMA/BA共重合体樹脂

100部

クロム含金属染料

1.5部

（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）

カーボンブラック

7.5部

（三菱化学社製 商品名：MA-100）

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53★）

合成例6のステレン/MMA/BA共重合体樹脂

100部

クロム含金属染料

1.5部

（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）

カーボンブラック

7.5部

（三菱化学社製 商品名：MA-100）

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ（キャボット社製 商品名：キャボシルTS-53）  
0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電

\*0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0024】実施例4

※0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0025】実施例5

★0) 0.3部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0026】実施例6

☆写真用トナーを得た。

【0027】合成例7

合成例1で天然ガス系フィッシュアトロブシュワックスを添加しない以外は合成例1と同様に操作してステレン/アクリル酸エステル共重合体を得た。

【0028】比較例1

合成例7のステレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂

100部

クロム含金属染料

1.5部

（オリエント化学工業社製 商品名：ポントロンS-34）

カーボンブラック

7.5部

（三菱化学社製 商品名：MA-100）

天然ガス系フィッシュアトロブシュワックス（シェル・MDS社製商品名FT-100：融点91℃）実施例1のステレン/アクリル酸エステル共重合体樹脂の代わりに合成例7で得られた樹脂組成物を使用し、天然ガス系フィッシュアトロブシュワックスを後添加した以外は、実施例1と同様に操作して比較用の電子写真用トナーを得た。

【0029】比較例2

比較例1の天然ガス系フィッシュアトロブシュワックスの代わりにポリプロピレンワックス（三洋化成工業社製商品名ビスコール550P：融点145℃）を使用した以外は、比較例1と同様に操作して比較用の電子写真用トナーを得た。

【0030】次に前記実施例および比較例で得られた各電子写真用トナーについて下記の項目の試験をおこなった。



## (1) 非オフセット温度領域および非オフセット温度幅

まず、各電子写真用トナー4部とノンコートフェライトキャリア（パウダーテック社製 商品名：FL-1020）96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機（シャープ社製 商品名：SF-9800）を使用してA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。ついで、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が1Kg/cm<sup>2</sup>およびロールスピードが50mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。この時余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

## 【0031】(2) 定着強度

## \*20 【0034】

表1

	非オフセット 温度領域 (°C)	非オフセット 温度幅 (°C)	定着強度 (%)	流動性 (g/cm <sup>3</sup> )	保存 安定性
実施例1	125~200	75	83	0.36	○
実施例2	120~200	80	80	0.36	○
実施例3	120~200	80	82	0.36	○
実施例4	120~200	80	81	0.36	○
実施例5	120~200	80	82	0.36	○
実施例6	120~200	80	80	0.36	○
比較例1	125~190	65	78	0.34	○
比較例2	130~200	70	55	0.36	○

【0035】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は低温度から高温度までオフセットが発生せず、その温度幅も75~80℃という実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、定着温度130℃における定着強度が80%以上あり実用上十分な定着強度を有するため、自動原稿送り装置等に使用しても実用上問題がないことが確認された。これに対して、比較例1は高温側非オフセット温度が低く、比較例2は低温側の非オフセッ

表2

	画像濃度		カブリ		摩擦帯電量	
	初期	5000枚	初期	5000枚	初期	5000枚
実施例1	1.42	1.39	0.48	0.59	-24.4	-26.2
実施例2	1.40	1.42	0.40	0.49	-25.2	-26.0
実施例3	1.42	1.41	0.45	0.60	-24.2	-25.6
実施例4	1.42	1.41	0.38	0.48	-24.0	-24.8
実施例5	1.42	1.41	0.42	0.55	-24.2	-24.9
実施例6	1.42	1.41	0.45	0.56	-24.4	-25.2

\*前記定着機の熱定着ロールの表面温度を130℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像の画像濃度を反射濃度計（マクベス社製、商品名：RD-914）を使用して測定した後、該定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、ついで同様にして画像濃度を測定した。得られた測定値から下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。

$$\text{定着強度 (\%)} = (\text{摺擦後の定着画像の画像濃度} / \text{摺擦前の定着画像の画像濃度}) \times 100$$

上記項目の試験結果および電子写真用トナーの熔融開始温度の測定結果を表1に示す。

## 【0032】(3) 流動性

トナーの流動性を表す指標としてJIS K5101に準じて見掛け密度を測定した。

## 【0033】(4) 保存安定性

トナー20gを容積150ccのポリエチレン製ボトルに入れ、50℃の恒温槽で24時間保管した。室温に放冷後、トナーをボトルから取り出し状態を観察した。

℃であって実用上必要な80℃以上が得られなかった。さらに比較例2は定着温度130℃における定着強度が60%以下という低いものであった。比較例1は見掛け密度が低く、トナー中のワックス分散が良好でないため流動性が劣ることが確認された。

【0036】また、前項(1)における実施例の各現像剤を使用して市販の複写機（東芝社製 商品名：BD-3810）で5000枚までの連続コピー試験をおこなった結果を表2に示す。

## 【0037】

注：摩擦帯電量の単位は $\mu\text{c/g}$ である。

【0038】実施例1～実施例3の全てにおいて、摩擦帯電量が初期から5000枚までの間を $-24\mu\text{c/g}$ から $-27\mu\text{c/g}$ の値で推移し、画像濃度も初期から5000枚までの間を1.42から1.39までの値を推移し、実用上問題のないことが確認された。また、カブリは各実施例において0.60以下で問題のないものであった。なお、連続コピーした原稿は黒色部を6%有するA4版原稿である。摩擦帯電量は東芝ケミカル社製のブローオフ摩擦帯電量測定装置TB-200を使用して測定した。画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用して測定した。またカブリは日本電色社製色差計Z-1001DPを使用して測定した。

【0039】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度に優れていると共に十分な画像濃度を有するコピーを多数枚得ることができるという効果を奏する。したがって、本発明の電子写真用トナーを複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力を削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低減、複写速度の高速化等の効果を奏する。また、このように本発明では天然ガス系または石炭系フィッシュアトロブシュワックスの存在下に重合させた結着樹脂を使用することで、ワックスの分散性が良好になり、該ワックスの離型性が有効に発揮され、耐高温オフセット性を悪化させない効果を奏する。